

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

JC997 U.S. PTO
09/940541
08/29/01

Applicant: SATO, Takaya et al

Application No.:

Group:

Filed: August 29, 2001

Examiner:

For: LITHIUM BASED BATTERY

LETTER

Honorable Commissioner of Patents
and Trademarks
Washington, D.C. 20231

August 29, 2001
0171-0778P-SP

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55(a), the applicant hereby claims the right of priority based on the following application(s):

Country
JAPAN

Application No.
2000-265661

Filed
09/01/00

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fees required under 37 C.F.R. 1.16 or under 37 C.F.R. 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By: 

GERALD M. MURPHY, JR.

Reg. No. 28,977

P. O. Box 747

Falls Church, Virginia 22040-0747

Attachment
(703) 205-8000
/nv

0171-0778P
SATO, Takaya et al.
August 29, 2001
(703) 205-8000

日 本 国 特 許 庁 BSKB, LLP
JAPAN PATENT OFFICE 1 of 1

JC997 U.S. PTO
09/940541



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 9月 1日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-265661

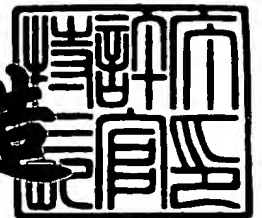
出 願 人
Applicant(s):

日清紡績株式会社
伊藤忠商事株式会社

2001年 5月30日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3047192

【書類名】 特許願

【整理番号】 12381

【提出日】 平成12年 9月 1日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台 1 - 2 - 3 日清紡績株式会社
研究開発センター内

【氏名】 佐藤 貴哉

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台 1 - 2 - 3 日清紡績株式会社
研究開発センター内

【氏名】 吉田 浩

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区北青山 2 - 5 - 1 伊藤忠ビル 1 9 階 シーア
イテクノセールス株式会社内

【氏名】 橋本 善三

【特許出願人】

【識別番号】 000004374

【氏名又は名称】 日清紡績株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000000147

【氏名又は名称】 伊藤忠商事株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100103595

【弁理士】

【氏名又は名称】 西川 裕子

【選任した代理人】

【識別番号】 100107733

【弁理士】

【氏名又は名称】 流 良広

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム系電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極と負極とこれら正負極間に介在させたセパレータとから構成される単位電池を積層、折畳又は捲回してなる電池構造体群を電池容器に収納し、この電池容器内に電解質溶液を充填してなるリチウム系電池において、上記リチウム系電池の電池容器の外周面を引張り伸び率が 1 % 以上であるイオン不透過性の伸長性高分子シートで被覆形成したことを特徴とするリチウム系電池。

【請求項 2】 正極と負極とこれら正負極間に介在させたセパレータとから構成される単位電池を積層、折畳又は捲回してなる電池構造体群と、電解質溶液とを含むリチウム系電池において、上記電池構造体群の外周を引張り伸び率が 1 % 以上であるイオン不透過性の伸長性高分子シートで被覆形成したことを特徴とするリチウム系電池。

【請求項 3】 正極と負極とこれら正負極間に介在させたセパレータとから構成される単位電池を積層、折畳又は捲回してなる電池構造体群を電池容器に収納し、この電池容器内に電解質溶液を充填してなるリチウム系電池において、上記リチウム系電池の電池容器の外周面及び電池構造体群の外周を引張り伸び率が 1 % 以上であるイオン不透過性の伸長性高分子シートで被覆形成したことを特徴とするリチウム系電池。

【請求項 4】 正極と負極とこれら正負極間に介在させたセパレータとから構成される単位電池を積層、折畳又は捲回してなる電池構造体群を電池容器に収納し、この電池容器内に電解質溶液を充填してなるリチウム系電池において、上記単位電池を構成する正極及び負極をセパレータを介して正負極集電体の片面に対峙するように形成すると共に、上記単位電池間及び／又は単位電池の外周面を引張り伸び率が 1 % 以上であるイオン不透過性の伸長性高分子シートで形成したことを特徴とするリチウム系電池。

【請求項 5】 正極と負極とこれら正負極間に介在させたセパレータとから構成される単位電池を積層、折畳又は捲回してなる電池構造体群を電池容器に収納し、この電池容器内に電解質溶液を充填してなるリチウム系電池において、上

記単位電池を構成する正極及び負極をセパレータを介して正負極集電体の片面に対峙するように形成すると共に、上記単位電池間及び／又は単位電池の外周面を引張り伸び率が1%以上であるイオン不透過性の伸長性高分子シートで形成した請求項1、2又は3記載のリチウム系電池。

【請求項6】 上記伸長性高分子シートが、ポリアミド系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、スチレン系エラストマー、塩化ビニル系エラストマー及びフッ素系エラストマーから選ばれる少なくとも1種で形成されたものである請求項1乃至5のいずれか1項記載のリチウム系電池。

【請求項7】 正極と負極とこれら正負極間に介在させたセパレータとから構成される単位電池を積層、折畳又は巻回してなる電池構造体群を電池容器に収納し、この電池容器内に電解質溶液を充填してなるリチウム系電池において、上記セパレータとして、電解質溶液を吸収することによる膨潤率が150質量%以上であると共に、電解質溶液を吸収し膨潤化した状態での引張り伸び率が5%以上である伸長性高分子材料を用いたことを特徴とするリチウム系電池。

【請求項8】 正極と負極とこれら正負極間に介在させたセパレータとから構成される単位電池を積層、折畳又は巻回してなる電池構造体群を電池容器に収納し、この電池容器内に電解質溶液を充填してなるリチウム系電池において、上記セパレータとして、電解質溶液を吸収することによる膨潤率が150質量%以上であると共に、電解質溶液を吸収し膨潤化した状態での引張り伸び率が5%以上である伸長性高分子材料を用いた請求項1乃至6のいずれか1項記載のリチウム系電池。

【請求項9】 上記伸長性高分子材料が熱可塑性ポリウレタン系エラストマーである請求項7又は8記載のリチウム系電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高い安全性を備えたリチウム二次電池、リチウムイオン二次電池等のリチウム系電池に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

非水電解質二次電池は、アルミニウム箔等の集電体にコバルト酸リチウム等の正極活物質を担持させた正極と、銅箔等の集電体にグラファイト等の負極活物質を担持させた負極とをセパレータを介して巻回や積層して重ね合わせることでより電池構造体群を形成し、この電池構造体群を電池容器に収納して、電池容器内に非水電解質溶液を充填することにより電池が組立てられている。

【 0 0 0 3 】

上記非水電解質二次電池は、水溶液電解質二次電池に比べて反応性の高い材料を使用しているため、特に安全対策に留意する必要がある。このため、①電池容器内から高圧ガスを抜く安全弁を設ける方法、②PTC素子を用いる方法、③シャットダウン・セパレータを用いて、外部短絡や内部短絡の際に流れる電流を制限する方法等が提案されている（特開2000-58065号公報、特開2000-100408号公報、特開2000-133236号公報等参照）。

【 0 0 0 4 】

具体的には、②のPTC素子は、PTC〔Positive Temperature Coefficient〕正温度係数〕特性の素子であり、電池内部の温度が上昇すると抵抗が大きくなり、外部短絡の際に流れる電流を制限することができるものである。また、③のシャットダウン・セパレータは、高温になると熔融してイオン透過性を失うようにしたセパレータであり、これを電極間に挿入しておけば、外部短絡や内部短絡の際に流れる電流を制限することができるものである。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、電池に外部から、例えば釘等の尖った金属棒が突き刺さると、図16に示したように、この金属棒9が正極1からセパレータ3を突き抜けて負極2に達することになる。そして、正極集電体1aや正極活物質が金属棒9に直接接触すると共に、負極集電体2aや負極活物質も金属棒9に直接接触するので、これら正極1と負極2とがこの金属棒9を介して内部短絡する。しかし、電流は電

池内にのみ流れるので、上記②の PTC 素子による電流制限は役に立たず、また、上記③のシャットダウン・セパレータでも、金属棒 9 が突き刺さった当初に大きな電流が流れるのを防止することができないという問題がある。

【0006】

また、電池が押し潰されて圧壊したような場合には、セパレータ 3 も破断されることがあり、これによって正極 1 と負極 2 とが内部短絡すると、上記②の PTC 素子では役に立たず、また、上記③のシャットダウン・セパレータでも当初に大きな電流が流れるのを防止することができないという問題がある。

【0007】

このように、従来の電池では、釘刺しや圧壊等の厳しいアクシデントが生じると極めて大きな短絡電流が一気に流れて瞬間的に高温高圧となり、発火したり、爆発する危険が生じて、十分な安全性を保つことができないという問題があった。

【0008】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、電池に釘刺しや圧壊等の外部からの厳しいアクシデントが生じた場合にも電極間に大電流が流れるのを防止することができ、より安全性が向上したリチウム二次電池、リチウムイオン二次電池等のリチウム系電池を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記目的を達成するため、下記のリチウム系電池を提供する。

請求項 1：

正極と負極とこれら正負極間に介在させたセパレータとから構成される単位電池を積層、折畳又は捲回してなる電池構造体群を電池容器に収納し、この電池容器内に電解質溶液を充填してなるリチウム系電池において、上記リチウム系電池の電池容器の外周面を引張り伸び率が 1 % 以上であるイオン不透過性の伸長性高分子シートで被覆形成したことを特徴とするリチウム系電池。

請求項 2：

正極と負極とこれら正負極間に介在させたセパレータとから構成される単位電

池を積層、折畳又は捲回してなる電池構造体群と、電解質溶液とを含むリチウム系電池において、上記電池構造体群の外周を引張り伸び率が1%以上であるイオン不透過性の伸長性高分子シートで被覆形成したことを特徴とするリチウム系電池。

請求項3：

正極と負極とこれら正負極間に介在させたセパレータとから構成される単位電池を積層、折畳又は捲回してなる電池構造体群を電池容器に収納し、この電池容器内に電解質溶液を充填してなるリチウム系電池において、上記リチウム系電池の電池容器の外周面及び電池構造体群の外周を引張り伸び率が1%以上であるイオン不透過性の伸長性高分子シートで被覆形成したことを特徴とするリチウム系電池。

請求項4：

正極と負極とこれら正負極間に介在させたセパレータとから構成される単位電池を積層、折畳又は捲回してなる電池構造体群を電池容器に収納し、この電池容器内に電解質溶液を充填してなるリチウム系電池において、上記単位電池を構成する正極及び負極をセパレータを介して正負極集電体の片面に対峙するように形成すると共に、上記単位電池間及び／又は単位電池の外周面を引張り伸び率が1%以上であるイオン不透過性の伸長性高分子シートで形成したことを特徴とするリチウム系電池。

請求項5：

正極と負極とこれら正負極間に介在させたセパレータとから構成される単位電池を積層、折畳又は捲回してなる電池構造体群を電池容器に収納し、この電池容器内に電解質溶液を充填してなるリチウム系電池において、上記単位電池を構成する正極及び負極をセパレータを介して正負極集電体の片面に対峙するように形成すると共に、上記単位電池間及び／又は単位電池の外周面を引張り伸び率が1%以上であるイオン不透過性の伸長性高分子シートで形成した請求項1，2又は3記載のリチウム系電池。

請求項6：

上記伸長性高分子シートが、ポリアミド系エラストマー、ポリウレタン系エラ

ストマー、ポリオレフィン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、スチレン系エラストマー、塩化ビニル系エラストマー及びフッ素系エラストマーから選ばれる少なくとも1種で形成されたものである請求項1乃至5のいずれか1項記載のリチウム系電池。

請求項7：

正極と負極とこれら正負極間に介在させたセパレータとから構成される単位電池を積層、折畳又は巻回してなる電池構造体群を電池容器に収納し、この電池容器内に電解質溶液を充填してなるリチウム系電池において、上記セパレータとして、電解質溶液を吸収することによる膨潤率が150質量%以上であると共に、電解質溶液を吸収し膨潤化した状態での引張り伸び率が5%以上である伸長性高分子材料を用いたことを特徴とするリチウム系電池。

請求項8：

正極と負極とこれら正負極間に介在させたセパレータとから構成される単位電池を積層、折畳又は巻回してなる電池構造体群を電池容器に収納し、この電池容器内に電解質溶液を充填してなるリチウム系電池において、上記セパレータとして、電解質溶液を吸収することによる膨潤率が150質量%以上であると共に、電解質溶液を吸収し膨潤化した状態での引張り伸び率が5%以上である伸長性高分子材料を用いた請求項1乃至6のいずれか1項記載のリチウム系電池。

請求項9：

上記伸長性高分子材料が熱可塑性ポリウレタン系エラストマーである請求項7又は8記載のリチウム系電池。

【0010】

本発明によれば、正極と負極とこれら正負極間に介在させたセパレータとから構成される単位電池を積層、折畳又は巻回してなる電池構造体群を電池容器に収納し、この電池容器内に電解質溶液を充填してなるリチウム系電池において、上記リチウム系電池の電池容器の外周面、電池構造体群の外周、又は単位電池間及び／又は単位電池の外周面、並びにこれらの組み合わせたものを引張り伸び率が1%以上であるイオン不透過性の伸長性高分子シートで被覆形成することにより、外部から電池に釘刺しや圧壊等の激しいアクシデントが生じた際に、上記高

子シートが正負極間に効果的にずれ込んで、瞬間的に大電流が流れて高温高圧となり、電池が破裂、発火するのを防止することができ、より安全性が向上したりリチウム二次電池、リチウムイオン二次電池等のリチウム系電池が得られるものである。

【 0 0 1 1 】

また、本発明によれば、正極と負極とこれら正負極間に介在させたセパレータとから構成される単位電池を積層、折畳又は捲回してなる電池構造体群を電池容器に収納し、この電池容器内に電解質溶液を充填してなるリチウム系電池において、上記セパレータとして、電解質溶液を吸収することによる膨潤率が150質量%以上であると共に、電解質溶液を吸収し膨潤化した状態での引張り伸び率が5%以上である伸長性高分子材料を用いることにより、外部から電池に釘刺しや圧壊等の激しいアクシデントが生じた際に上記セパレータが正負極間に効果的にずれ込んで、瞬間的に大電流が流れて高温高圧となり、電池が破裂、発火するのを防止することができ、より安全性が向上したりリチウム二次電池、リチウムイオン二次電池等のリチウム系電池が得られるものである。

【 0 0 1 2 】

更に、本発明によれば、電池容器の外周面、電池構造体群の外周、又は単位電池間及び／又は単位電池の外周面を高い引張り伸び率を有する伸長性高分子シートで被覆形成することにより、角部の保護、電池構造体、単位電池をずれなく確実に固定することができるものである。

【 0 0 1 3 】

【発明の実施の形態及び実施例】

以下、本発明の一実施例につき図面を参照して説明する。

＜本発明の第1実施例＞

図1は、本発明の第1実施例に係るリチウム系電池Cの概略断面図、図2は単位電池Tの概略断面図、図3はリチウム系電池の電池構造体群Mを組み立てる際の概略断面図をそれぞれ示す。

【 0 0 1 4 】

この第1実施例に係るリチウム系電池Cは、図1に示したように、正極1と負

極 2 とこれら正負極間に介在させたセパレータ 3 とから構成される単位電池 T を積層してなる電池構造体群 M を電池容器 6 に収納し、この電池容器 6 内に電解質溶液を充填してなり、上記リチウム系電池の電池容器 6 の外周面を引張り伸び率が 1 % 以上であるイオン不透過性の伸長性高分子シート 7 で被覆形成したものである。なお、図 1 中 10 は、正負極集電体 1 a, 2 a をまとめた電気取り出し用のタブである。

【0015】

ここで、単位電池 T を構成する正負極としては、図 2 に示したような、正負極集電体の両面に電極を設けた両面塗りタイプの正負極、図 3 の 8 に示したような正負極集電体 1 a, 2 a の片面側に電極を設けた片面塗りタイプの正負極体を用いることができる。この第 1 実施例では、図 3 に示したように、単位電池 T を 3 個積層し、その最上部及び最下部に片面塗りタイプの電極体 8, 8 を配置して電池構造体群 M を形成している。この場合、正極と負極との配置は逆であってもよく、また、図 1, 3 では単位電池 T を 3 個積層した例を示しているが、単位電池 T の積層数は 1 個以上であれば特に制限されない。なお、図示を省略しているが、折畳型に形成することも可能である。

【0016】

電池容器（外装材）6 としては、アルミニウム、スチール等の金属製箔、又は十分な強度を有するラミネート高分子フィルムを用いることが好ましい。

【0017】

この場合、ラミネート高分子フィルムとしては、例えばポリエステル、二軸延伸ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレン、ナイロン、延伸ナイロン、アルミニウム箔等を適宜組合わせて 3 層乃至 5 層に積層したものを用いることが好ましい。

【0018】

本発明のリチウム系電池は、その電池容器 6 の外周面に引張り伸び率が 1 % 以上であるイオン不透過性の伸長性高分子シート 7 を被覆形成したものである。なお、本発明においては、上記外装材として使用する多層ラミネート高分子フィルムの少なくとも 1 層を本発明伸長性高分子シートで形成し、これによりラミネー

ト高分子フィルム自体の引張り伸び率を向上させることも可能である。

【0019】

ここで、本発明の伸長性高分子シート7は引張り伸び率が1%以上であり、好ましくは30%以上、より好ましくは100%以上、更に好ましくは150%以上、最も好ましくは200%以上である。この場合、引張り伸び率の上限値は特に制限されないが、1500%以下であることが好ましい。引張り伸び率が小さすぎると釘刺し等のアクシデントが生じた場合に高分子シートが正負極間に効果的にずれ込むことができず、瞬間的に大電流が流れて高温高圧となり、電池が破裂、発火してしまう。

【0020】

この場合、引張り伸び率は、JIS K6251-1993の「加硫ゴムの引張試験方法」に準拠して測定した値であり、具体的には、ダンベル状試験片7号形を用い、引張速度100±10mm/minの条件で、切断時の標線間の長さを測定し、下記式から求めたものである。なお、本発明における引張り伸び率の測定は、JIS K7100で定められた標準温度状態(23±2℃)で行うものであるが、本発明伸長性高分子シートは電池の使用温度範囲である-20℃～80℃においても上記引張り伸び率範囲を満たすものである。

【数1】

$$\text{切断時伸び (\%)} = \frac{\text{切断時の標線間距離 (mm)} - \text{標線間距離 (mm)}}{\text{標線間距離 (mm)}} \times 100$$

【0021】

また、本発明伸長性高分子シート7はイオン不透過性であり、絶縁性、耐熱性、ガス不透過性等の諸性能を備えたものであることが好ましい。ここで、イオン不透過性とは、イオンをほとんど透過しないこと又はイオンを透過し難いことを意味し、少なくとも電池が作動できる程度のイオンを透過することができないことをいう。本発明伸長性高分子シート7で電池容器6の外周面を被覆形成することによって、従来のようにイオン透過性の微多孔を形成した伸長性セパレータを用いることなく、釘刺し、圧壊等のアクシデントから電池の破裂、発火を防ぐこ

とが可能になる。なお、伸長性高分子シートの厚みは、通常 $30\ \mu\text{m} \sim 1\ \text{mm}$ 程度である。

【0022】

このような伸長性高分子シートとしては、ポリアミド系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、スチレン系エラストマー、塩化ビニル系エラストマー及びフッ素系エラストマーから選ばれる1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。これらの中では、スチレン系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、フッ素系エラストマーが好ましく、特にポリウレタン系エラストマー、フッ素系エラストマーが最適である。

【0023】

上記スチレン系エラストマーは、ハードセグメントとしてポリスチレン、ソフトセグメントとしてポリブタジエン又はポリイソプレン、水素添加ポリブタジエン、水素添加ポリイソプレン、水素添加（スチレン）ブタジエンラバーからなるものである。

【0024】

上記ポリオレフィン系エラストマーは、ハードセグメントとしてポリプロピレン、ポリエチレン、ソフトセグメントとしてエチレンプロピレン系ゴム（EPDM、EPM、EBM）、水素添加（スチレン）ブタジエンラバーからなり、引張り伸び率が $300 \sim 600\%$ と良好であり、成形性も良好でフィルム状に成形することも可能である。

【0025】

上記ポリエステル系エラストマーは、ハードセグメントとしてポリエステル、ソフトセグメントとしてポリエーテル又はポリエステルからなり、温度使用範囲が広いものである。

【0026】

上記ポリアミド系エラストマーは、ハードセグメントとしてポリアミド、ソフトセグメントとしてポリエステル又はポリエーテルからなるものである。

【0027】

上記塩化ビニル系エラストマーは、ハードセグメントとして結晶ポリ塩化ビニル、ソフトセグメントとして非結晶PVC又はアクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)からなるものである。

【0028】

上記ポリウレタン系エラストマーは、ハードセグメントとしてウレタン構造、ソフトセグメントとしてポリエステル又はポリエーテルからなり、引張り伸び率が400～1200%と良好であり、成形性も良好でフィルム状に成形することも可能である。

【0029】

上記フッ素系エラストマーは、ハードセグメントとしてフッ素樹脂、ソフトセグメントとしてフッ素ゴムからなり、引張り伸び率が400～1200%と良好であり、成形性も良好でフィルム状に成形することも可能である。

【0030】

本発明のリチウム系電池は、図1に示したように、電池容器6の外周面に伸長性高分子シート7を被覆形成した以外は、通常のリチウム系電池と同様の構成を有し、具体的には、正極1と負極2とこれら正負極間に介在させたセパレータ3とから構成される単位電池Tを積層、折畳、又は捲回してなるものである。

【0031】

上記正極1は、正極集電体1aの表裏両面又は片面にバインダー樹脂と正極活物質と導電材とを含む正極ドープ液を塗布してなるものが好適である。

【0032】

正極集電体としては、ステンレス鋼、アルミニウム、チタン、タンタル、ニッケル等を用いることができる。これらの中でも、アルミニウムが性能と価格の両面から好ましい。この集電体は、箔状、エキスパンドメタル状、板状、発泡状、ウール状、ネット状等の三次元構造などの種々の形態のものを採用することができる。

【0033】

上記バインダー樹脂としては、例えばポリフッ化ビニリデン(PVDF)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-塩化

3フッ化エチレン (CTFE) 共重合体 [P (VDF-CTFE)]、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンフッ素ゴム、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンフッ素ゴム、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテルフッ素ゴム等フッ素系ポリマー；ポリプロピレンオキサイド、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、ブチルゴム、ニトリルゴム、スチレン/ブタジエンゴム、プロピレン/ブタジエンゴム、多硫化ゴム、ニトロセルロース、シアノエチルセルロース等のシアノエチル化された多糖や多糖誘導体、各種ラテックスなどが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0034】

上記正極活物質としては、電極の用途、電池の種類などに応じて適宜選定されるが、例えばリチウム二次電池の正極とする場合には、 CuO 、 Cu_2O 、 Ag_2O 、 CuS 、 CuSO_2 等のI族金属化合物、 TiS 、 SiO_2 、 SnO 等のIV族金属化合物、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 VO_x 、 Nb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 等のV族金属化合物、 CrO_3 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 MoS_2 、 WO_3 、 SeO_2 等のVI族金属化合物、 MnO_2 、 Mn_2O_4 等のVII族金属化合物、 Fe_2O_3 、 FeO 、 Fe_3O_4 、 Ni_2O_3 、 NiO 、 CoO_2 等のVIII族金属化合物、ポリピロール、ポリアニリン、ポリパラフェニレン、ポリアセチレン、ポリアセン系材料等の導電性高分子化合物などが挙げられる。

【0035】

また、リチウムイオン二次電池の場合には、正極活物質として、リチウムイオンを吸着離脱可能なカルコゲン化合物又はリチウムイオン含有カルコゲン化合物などが用いられる。

【0036】

このようなりチウムイオンを吸着離脱可能なカルコゲン化合物としては、例えば FeS_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 MnO_2 等が挙げられる。

【0037】

上記りチウムイオン含有カルコゲン化合物としては、例えば LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMo_2O_4 、 LiV_3O_8 、 LiNiO_2 、 Li_xN

$i_y M_{1-y} O_2$ (但し、Mは、C o、M n、T i、C r、V、A l、S n、P b、Z nから選ばれる少なくとも1種以上の金属元素を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.0$) などが挙げられる。

【0038】

上記導電材としてはカーボンプラック、ケッチェンプラック、アセチレンブラック、カーボンウイスカー、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛などが挙げられる。また必要に応じて分散媒を添加することができる。この分散媒としては、例えばN-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホアミド等の極性溶媒が挙げられる。

【0039】

本発明の正極は、上記バインダー樹脂と正極活物質と導電材と溶媒とを常用量配合し、混合してなる正極ドープ液を正極集電体上に塗布することにより製造することができる。

【0040】

なお、正極を薄膜化する方法としては、特に制限されないが、例えばアプリケーションロール等のローラコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード法、スピンコーティング、バーコーターなどの手段を用いてアルミニウム箔等の正極集電体上に均一な厚みに形成することが望ましい。

【0041】

上記負極2としては、負極集電体2aの表裏両面又は片面にバインダー樹脂と負極活物質とを含む負極ドープ液を塗布してなるものが好適である。なお、バインダー樹脂としては、正極と同じものを用いることができる。

【0042】

負極集電体2aとしては、銅、ステンレス鋼、銅、ニッケルなどが挙げられ、これらの中でも、銅が性能と価格の両面から好ましい。この集電体は、箔状、エキスパンドメタル状、板状、発泡状、ウール状、ネット状等の三次元構造などの種々の形態のものを採用することができる。

【0043】

上記負極活物質としては、電極の用途、電池の種類などに応じて適宜選定され

、例えばリチウム二次電池の負極として用いる場合には、アルカリ金属、アルカリ合金、炭素材料、上記正極活物質と同じ材料等を用いることができる。

【0044】

この場合、アルカリ金属としては、Li、Na、K等が挙げられ、アルカリ金属合金としては、例えば金属Li、Li-Al、Li-Mg、Li-Al-Ni、Na、Na-Hg、Na-Zn等が挙げられる。

【0045】

また、炭素材料としては、グラファイト、カーボンプラック、コークス、ガラス状炭素、炭素繊維、又はこれらの焼結体等が挙げられる。

【0046】

リチウムイオン二次電池の場合には、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出し得る材料を使用することができる。リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出し得る材料としては、難黒鉛化炭素系材料や黒鉛系材料等の炭素材料を使用することができる。より具体的には、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニートルコークス、石油コークス）、黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭等の炭素材料を使用することができる。このほか、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出し得る材料としては、ポリアセチレン、ポリピロール等の高分子や SnO_2 等の酸化物を使用することもできる。

【0047】

本発明の負極は、上記バインダー樹脂と負極活物質と溶媒とを常用量配合し、混合してなる負極ドープ液を負極集電体上に塗布することにより製造することができる。

【0048】

なお、負極を薄膜化する方法としては、特に制限されないが、例えばアプリケーションロール等のローラコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード法、スピンコーティング、バーコーター等の手段を用いて均一な厚みに形成することができる。

【0049】

上記セパレータ 3 は、イオン透過性を確保するために微多孔質とした樹脂フィルムであり、高温になると溶融して微多孔が塞がりイオン透過性が失われる所謂シャットダウン・セパレータを用いることがより好ましい。

【 0 0 5 0 】

このようなセパレータとしては、例えばフッ素系ポリマー、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリメタクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリイソブレン、ポリウレタン系高分子及びこれらの誘導体を 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中でもフッ素系ポリマーが好ましい。

【 0 0 5 1 】

上記フッ素系ポリマーとしては、例えばポリフッ化ビニリデン (P V D F)、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン (H F P) 共重合体 [P (V D F - H F P)]、フッ化ビニリデンー塩化 3 フッ化エチレン (C T F E) 共重合体 [P (V D F - C T F E)]、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンフッ素ゴム [P (V D F - H F P)]、フッ化ビニリデンーテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンフッ素ゴム [P (V D F - T F E - H F P)]、フッ化ビニリデンーテトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテルフッ素ゴム等が挙げられる。フッ化ビニリデン系ポリマーとしては、フッ化ビニリデンが 5 0 質量%以上、特に 7 0 質量%以上 (上限値は 9 7 質量%程度である) であるものが好ましい。これらの中でも、ポリフッ化ビニリデン (P V D F)、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体 [P (V D F - H F P)]、フッ化ビニリデンと塩化 3 フッ化エチレンとの共重合体 [P (V D F - C T F E)] が好ましい。共重合体とすることにより、結晶性が低くなって電解質溶液を含浸しやすくなり、また、電解質溶液を保持しやすくなるので好ましい。本発明では、膨潤性の高い高分子を用いても、P V D F 等の膨潤性の低い高分子を用いてもよい。

【 0 0 5 2 】

この場合、フッ素系ポリマーの重量平均分子量は、500, 000以上、好ましくは500, 000～2, 000, 000、より好ましくは500, 000～1, 500, 000である。重量平均分子量が小さすぎると物理的強度が著しく低下し、孔があいたり、破れたりしてセパレータ機能を発揮し得なくなる場合がある。

【 0 0 5 3 】

本発明のセパレータには、フィラーを添加することもできる。このようなフィラーとしてはセパレータを構成するポリマーと共にマトリックスを形成し、高分子との界面に電解質溶液を含浸し得る微細孔を形成できるものであれば特に限定されず、無機、有機、粒子形状、粒子径、密度、表面状態等の物性は特に問わない。このようなフィラーとしては、例えば無機質粉末として、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、酸化錫、酸化クロム、酸化鉄、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、硫酸マグネシウム等の酸化物、炭酸塩、硫酸塩の他、炭化ケイ素、炭化カルシウム等の炭化物、窒化ケイ素、窒化チタン等の窒化物が挙げられ、有機質粉末としてはセパレータを構成するポリマーのマトリックスと相溶しない各種ポリマー粒子が挙げられる。

【 0 0 5 4 】

上記フィラーの粒径は、特に制限されるものではないが、好ましくは10 μ m以下、より好ましくは0.005～1 μ m、特に0.01～0.8 μ mであることが好ましい。また、ポリマーに対する添加量は、用いるポリマーや添加するフィラーの種類によって異なるがポリマー100質量部に対して5～100質量部、特に30～100質量部であることが好ましい。

【 0 0 5 5 】

本発明のセパレータの製造方法としては、ポリマーと溶媒、必要に応じてフィラーを溶解し、分散させてスラリーを作製する。溶媒としてはポリマーが溶解可能な各種溶媒から適宜選択すればよく、工業的には高沸点で安全性の高いものが好ましい。このような溶媒としては、例えばN、N-ジメチルホルムアミド（D

MF)、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、アセトン、メチルエチルケトン(MEK)、メチルイソブチルケトンなどを用いることが好ましい。溶媒に対するポリマーの濃度は好ましくは5~25質量%である。

【0056】

なお、本発明のセパレータを構成するポリマーにフィラーを添加しないで、例えばジメチルアジペート、ジイソブチルアジペート、ジブチルアジペート、ジ-2-エチルヘキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジブチルジグリコールアジペート、ジ-2-エチルヘキシルアゼレート、ジメチルセバケート、ジブチルセバケート、ジ-2-エチルヘキシルセバケート、メチル、アセチルリシノレート、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジ-n-オクチルフタレート、ジイソデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジイソノニルフタレート、エチルフタリルエチルグリコレートなどの可塑剤を添加し、フィルム状に形成した後、可塑剤を抽出する方法を採用することもできる。これらの中でも、その後の抽出作業のやり易さの点からジブチルフタレート、ジオクチルフタレートが特に好ましい。この場合、可塑剤の添加量はポリマー100質量部に対して10~200質量部程度である。

【0057】

上記のようにして得られる正極と負極との間にセパレータを介在させることにより単位電池に組み立てられる。この場合、得られたフィルム状に形成したセパレータを正極と負極との間に挟んで圧力をかけて一体化する方法、また正極上及び負極上にスラリー状のセパレータをコーティングして加熱硬化した後、正極と負極とを重ね合せる方法などにより単位電池を製造することができる。

【0058】

次に、図3に示したように、単位電池Tを積層し、その最上部と最下部に片面塗りの電極体8、8を配置し、これらを重ね合わせるにより電池構造体群Mが得られ、この電池構造体群Mを電池缶又はラミネートパック等の電池容器6に収納し、電解質溶液を充填し、電池缶であれば封缶、ラミネートパックであればヒートシールすると共に、電池容器6の外周面を本発明の伸長性高分子シート7

で被覆形成することにより、本発明のリチウム系電池が得られる。

【0059】

この場合、本発明のリチウム系電池に用いられる電解質溶液は、イオン導電性塩をこのイオン導電性塩を溶解することができる溶媒に溶解させたものである。

【0060】

上記イオン導電性塩としては、通常のリチウム系電池に用いられているものであれば特に制限なく使用することができ、例えば LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3COO 、 NaClO_4 、 NaBF_4 、 NaSCN 、 KBF_4 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NPF}_6$ 等が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0061】

上記イオン導電性塩を溶解することができる溶媒としては、例えばジブチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,2-エトキシメトキシエタン、メチルジグリム、メチルトリグリム、メチルテトラグリム、エチルグリム、エチルジグリム、ブチルジグリム等、グリコールエーテル類（エチルセルソルブ、エチルカルピトール、ブチルセルソルブ、ブチルカルピトールなど）等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4,4-ジメチル-1,3-ジオキサン等の複素環式エーテル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、3-メチル-1,3-オキサゾリジン-2-オン、3-エチル-1,3-オキサゾリジン-2-オン等のブチロラクトン類、その他リチウム系電池に一般に使用される溶剤である水、アルコール溶剤（メタノール、エタノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、グリセリンなど）、ポリオキシアルキレンポリオール（ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリオキシエチレン・オキシプロピレングリコール、並びにこれらの2種以上の併用）、アミド溶剤（N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルピロリジ

ノンなど）、カーボネート溶剤（ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、スチレンカーボネート等）、イミダゾリジノン溶剤（1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等）などが挙げられ、これらの溶媒の中から1種を単独で又は2種以上を混合して用いることもできる。これらの中でも特に非水溶媒であるプロピレンカーボネートなどのカーボネート系溶剤が好ましい。なお、溶媒中のイオン導電性塩の濃度は0.5～1.5 mol/L程度である。

【0062】

本発明のリチウム系電池によれば、図15に示したように、電池容器（図示せず）の外側から釘等の金属棒9が突き刺さり、セパレータ3を介して重ね合った正極1と負極2とを貫通した場合であっても、電池容器（図示せず）の外周面を被覆形成した伸長性高分子シート7が金属棒9に沿って伸びて、この金属棒9の側面を覆い、金属棒9と貫通した正負電極1, 2や正負極集電体1a, 2aとの間に、電気伝導性が極めて低い伸びた高分子シート7が介在しているので、金属棒9を介して正負電極1, 2の間に大きな短絡電流が流れるのを確実に防止することでき、瞬間的に高温高圧となり、電池が破裂、発火する危険が回避できるものである。

【0063】

また、電池が外部からの強い力で押されて圧壊し、セパレータ3が破断した場合でも、正極1と負極2との間に伸長性高分子シート7が介在しているので、電極同士が接触して内部短絡することを防止できるものである。

【0064】

更に、本発明では、伸長性高分子シートで電池容器の外周面を被覆しているので、電池の角部、及び電池表面を保護することができるものである。

【0065】

以上、本発明の第1実施例について説明したが、本発明は上記実施態様に制限されず、本発明の目的を達成し得る範囲内で種々変更しても差し支えない。

【0066】

<本発明の第2実施例>

図 4 は、本発明の第 2 実施例に係るリチウム系電池の電池構造体群 M を示した概略断面図であり、このリチウム系電池は、正極 1 と負極 2 とこれら正負極間に介在させたセパレータ 3 とから構成される単位電池 T を積層してなる電池構造体群 M と、電解質溶液とを含み、上記電池構造体群 M の外周を引張り伸び率が 1 % 以上であるイオン不透過性の伸長性高分子シート 7 で被覆形成したものである。

【 0 0 6 7 】

この場合、電池構造体群 M の外周に伸長性高分子シートを被覆形成した後、電解質溶液を注入し、含浸させてもよく、また、予め電池構造体群に電解質溶液を注入し、含浸させた状態の電池構造体群の外周を伸長性高分子シートで被覆しても構わない。

【 0 0 6 8 】

本発明の第 2 実施例において、上記伸長性高分子シート 7 としては、本発明第 1 実施例と同様のものを用いることができ、それ以外の点についても本発明の第 1 実施例と同じものを使用することができるので、同一の符号を付してその説明を省略する。

【 0 0 6 9 】

また、図 5 に示したように、電池構造体群 M の最上面と最下面とに伸長性高分子シート 7 を配置してもよく、更に、単位電池 T を図 6 (A) の矢印方向に捲回して電池構造体群 M を形成し、この電池構造体群 M の外周を図 6 (B) に示したように本発明伸長性高分子シート 7 で被覆することもできる。なお、図示を省略しているが、折畳型に形成することも可能である。

【 0 0 7 0 】

また、本発明の第 1 実施例と第 2 実施例とを組み合わせることできる。即ち、例えば図 7 に示したように、電池構造体群 M の外周を引張り伸び率が 1 % 以上であるイオン不透過性の伸長性高分子シート 7 で被覆形成すると共に、電池容器 6 の外周面を引張り伸び率が 1 % 以上であるイオン不透過性の伸長性高分子シート 7 で被覆形成することもでき、これにより更に安全性が向上するものである。

【 0 0 7 1 】

本発明の第 2 実施例に係るリチウム系電池によれば、電池構造体群の外周を伸

長性高分子シートで被覆しているので電池に釘刺しや圧壊等の外部からのアクシデントが生じた場合にも、高分子シートが正負極間に効果的にずれ込んで、大電流が流れるのを防止することができ、瞬間的に高温高圧となり、電池が破裂、発火する危険が回避できると共に、電池構造体群の外周を伸長性高分子シートで被覆することにより、電池構造体群を確実に固定することができるものである。

【0072】

以上、本発明の第2実施例について説明したが、本発明は上記実施態様に制限されず、本発明の目的を達成し得る範囲内で種々変更しても差し支えない。

【0073】

<本発明の第3実施例>

図8、9は、本発明の第3実施例に係るリチウム系電池を示す断面図であり、このリチウム系電池は、正極1と負極2とこれら正負極間に介在させたセパレータ3とから構成される単位電池Tを3個積層してなる電池構造体群を電池容器（図示せず）に収納し、この電池容器内に電解質溶液を充填してなるものである。

【0074】

ここで、図10に示したように、単位電池Tを構成する正極1及び負極2をセパレータ3を介して正負極集電体1a、2aの片面に対峙するように（同じ電極同士が背中合わせになるように）形成すると共に、図8に示したように、単位電池 T_1 、 T_2 、 T_3 を積層してなる電池構造体群の外周面を引張り伸び率が1%以上であるイオン不透過性の伸長性高分子シート7で被覆形成したものである。なお、図8において単位電池 T_1 と T_2 と T_3 とは互いに同極同士が重なり合うように（正極1と負極1とが重ならないように）配置される。

【0075】

また、図9に示したように、単位電池Tと単位電池Tとの間及び単位電池を積層してなる電池構造体群の最上面及び最下面に引張り伸び率が1%以上であるイオン不透過性の伸長性高分子シート7を配置することもできる。

【0076】

この場合、上記伸長性高分子シート7としては、本発明第1実施例と同様のものを用いることができ、それ以外の点についても本発明の第1実施例と同じもの

を使用することができるので、同一の符号を付してその説明を省略する。

【 0 0 7 7 】

また、第 3 実施例のリチウム系電池としては、図 1 1 (A) ~ (C) に示したように、単位電池又は電池構造体群を捲回したものをを用いることができる。

【 0 0 7 8 】

具体的には、図 1 1 (A) に示したような単位電池の下面に伸長性高分子シート 7 を配置し、図中矢印方向に捲回したりチウム系電池、この場合、単位電池の上面にも伸長性高分子性シートを配置してもよく、また、正極と負極の位置は逆であっても構わない。

【 0 0 7 9 】

また、図 1 1 (B) に示したような単位電池 T 間に伸長性高分子シート 7 を配置し、図中矢印方向に捲回したりチウム系電池、この場合、単位電池 T, T は同極同士が重なり合うように、伸長性高分子シート 7 を挟んで配置する必要がある。なお、単位電池を積層した電池構造体群の最上面及び／又は最下面に伸長性高分子シートを積層することもでき、この場合は正極と負極とが重なり合うように配置しても構わない。

【 0 0 8 0 】

更に、図 1 1 (C) に示したように、単位電池間及びこれら単位電池を積層した電池構造体群 M の最下面に伸長性高分子シート 7 を配置し、図中矢印方向に捲回したりチウム系電池を用いることができる。この場合、電池構造体群 M の最上面に高分子シートを配置してもよい。なお、図 1 1 (B), (C) においてタブは図示を省略してある。また、単位電池の積層数は特に制限されないが、通常 2 ~ 2 0 層程度である。更に、図示を省略しているが、折畳型に形成することも勿論可能である。

【 0 0 8 1 】

なお、本発明の第 1, 2 実施例と第 3 実施例とを組み合わせることもできる。即ち、単位電池間及び／又は単位電池の外周面に引張り伸び率が 1 % 以上であるイオン不透過性の伸長性高分子シートを形成すると共に、これら単位電池を積層、折畳又は捲回してなる電池構造体群の外周を引張り伸び率が 1 % 以上であるイオ

ン不透過性の伸長性高分子シートで被覆形成することもできる。また、これら伸長性高分子シートを被覆した単位電池及び電池構造体群を収納した電池容器の外周面を引張り伸び率が1%以上であるイオン不透過性の伸長性高分子シートで被覆形成することもでき、これにより更に安全性が向上するものである。

【0082】

本発明の第3実施例に係るリチウム系電池によれば、単位電池間及び／又は単位電池の外周面（電池構造体群の外周）に伸長性高分子シートで被覆形成しているので、電池に釘刺しや圧壊等の外部からのアクシデントが生じた場合にも、高分子シートが正負極間にずれ込んで、大電流が流れるのを防止することでき、瞬間的に高温高圧となり、電池が破裂、発火する危険が回避できると共に、単位電池の外周面を高分子シートで被覆することにより、単位電池を確実に固定することができ、ずれを防止することができるものである。

【0083】

以上、本発明の第3実施例について説明したが、本発明は上記実施態様に制限されず、本発明の目的を達成し得る範囲内で種々変更しても差し支えない。

【0084】

＜本発明の第4実施例＞

本発明の第4実施例に係るリチウム系電池は、正極と負極とこれら正負極間に介在させたセパレータとから構成される単位電池を積層、折畳又は巻回してなる電池構造体群を電池容器に収納し、この電池容器内に電解質溶液を充填してなり、上記セパレータとして、電解質溶液を吸収することによる膨潤率が150質量%以上であると共に、電解質溶液を吸収し膨潤化した状態での引張り伸び率が5%以上である伸長性高分子材料を用いたものである。この場合、セパレータ以外の構成部品は上記第1～3実施例と同様のものを適宜採用することができるので、同一の符号を付してその説明を省略する。

【0085】

上記セパレータとしては、電解質溶液を吸収して膨潤ゲル化し、かつ膨潤した状態での引張り伸び率が5%以上であり、好ましくは30%以上、より好ましくは100%以上、更に好ましくは150%以上、最も好ましくは200%以上で

あると同時に、電解質溶液を吸収することによる膨潤率が150質量%以上であり、好ましくは200質量%以上、より好ましくは250質量%以上、更に好ましくは300質量%以上である伸長性高分子材料を用いる。この場合、引張り伸び率の上限値は特に制限されないが1000%以下であることが好ましく、また、膨潤率の上限値も特に制限されないが1000質量%以下であることが好ましい。

【0086】

セパレータの膨潤した状態での引張り伸び率が小さすぎると釘刺し等のアクシデントが生じた場合に伸長性高分子材料が正負極間に効果的にずれ込むことができず、瞬間的に大電流が流れて高温高圧となり、電池が破裂、発火してしまう。また、膨潤率が小さすぎるとイオンの移動がおこりにくくなり、電池性能が低下してしまう。

【0087】

ここで、セパレータを構成する伸長性高分子材料の膨潤率は下記式で表されるものである。なお、電解質溶液としては上記第1実施例と同じものを用いることができる。

【0088】

【数2】

$$\text{膨潤率 (\%)} = \frac{\text{20℃で電解質溶液に24時間浸漬した後の高分子材料組成物の質量 (g)}}{\text{20℃で電解質溶液に浸漬前の高分子材料の質量 (g)}} \times 100$$

(但し、高分子材料組成物とは、電解質溶液を吸収し膨潤化した状態の高分子材料、即ち、高分子材料とイオン導電性塩とこのイオン導電性塩を溶解可能な溶媒とを含む組成物を意味する。)

【0089】

本発明の第4実施例に係るリチウム系電池は、上記のような電解質溶液を吸収し膨潤化した状態での引張り伸び率及び膨潤率を有する伸長性高分子材料をセパレータとして用いることにより、釘刺しや圧壊等の激しいアクシデントが生じた際に、このセパレータが正負極間にずれ込んで、瞬間的に大電流が流れて高温高

圧となり、電池が破裂、発火するのを防止することができ、より安全性を向上させることができるものである。

【 0 0 9 0 】

このようなセパレータを構成する伸長性高分子材料としては、上記膨潤率及び膨潤した状態での引張り伸び率を達成することができる材料であれば特に制限されないが、本発明の目的及び作用効果を達成する上から、熱可塑性ポリウレタン系エラストマーを用いることが好ましい。

【 0 0 9 1 】

上記熱可塑性ポリウレタン系エラストマーは、(A) 長鎖ポリオール化合物、(B) 鎖伸長剤、及び(C) ポリイソシアネート化合物を主原料として重付加反応により生成し、分子内のウレタン結合を介して高分子化している重合体である。

【 0 0 9 2 】

上記(A)成分の長鎖ポリオール化合物の数平均分子量は1,000～5,000であることが好ましく、より好ましくは1,500～3,000である。長鎖ポリオール化合物の数平均分子量が小さすぎると得られるポリウレタンフィルムの耐熱性、引張り伸び率などの物理特性が低下してしまう場合がある。一方、大きすぎると合成時の粘度が上昇し、得られる熱可塑性ポリウレタン系エラストマーの製造安定性が低下する場合がある。なお、ここでいう長鎖ポリオール化合物の数平均分子量は、いずれもJIS K1577に準拠して測定した水酸基価に基づいて算出した数平均分子量を意味する。

【 0 0 9 3 】

上記(A)成分の長鎖ポリオール化合物としては、①ポリエステルポリオール、②ポリエーテルポリオール、③その他のポリオールが挙げられる。

【 0 0 9 4 】

上記①のポリエステルポリオールは、例えばポリ(1,4-ブチレンアジペート)、ポリ(1,6-ヘキサンアジペート)、ポリカプロラクトン、アジピン酸、フタル酸等のジカルボン酸とエチレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレングリコールとを反応させて得られるポリオールである。

【0095】

具体的には、ポリエステルポリオールを構成するポリカルボン酸成分としては、例えばグルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸などの炭素数5～14の直鎖状脂肪族ジカルボン酸；2-メチルコハク酸、2-メチルアジピン酸、3-メチルアジピン酸、3-メチルペンタン二酸、2-メチルオクタン二酸、3, 8-ジメチルデカン二酸、3, 7-ジメチルデカン二酸等の炭素数5～14の分岐鎖状脂肪族ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸等の芳香族ジカルボン酸；又はこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられ、これら1種を単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。これらの中でも、炭素数5～14の直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族ジカルボン酸が好ましく、特にアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸を用いることが好ましい。更に必要に応じて、前記したジカルボン酸と共に、少量の3官能以上のポリカルボン酸を併用することができる。このような3官能以上のポリカルボン酸としては、トリメリット酸、トリメシン酸等のトリカルボン酸などが挙げられ、これら1種を単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。

【0096】

ポリエステルポリオールを構成するポリオール成分としては、例えばエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール等の炭素数2～14の直鎖状脂肪族ジオール；2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール等の炭素数3～14の分岐鎖状脂肪族ジオール；シクロヘキサジメタノール、シクロヘキサンジオール等の脂環式ジオールなどが挙げられ、これら1種を単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。中でも、炭素数4～10の分岐鎖状脂肪族ジオールが好ましく、特に3-メチル-1, 5-ペンタンジオールが好ましい。

【0097】

更に必要に応じて、前記したジオールと共に、少量の3官能以上のポリオールを併用することができる。3官能以上のポリオールとしては、例えばグリセリン、トリメチロールプロパン、ブタントリオール、ヘキサントリオール、トリメチロールブタン、トリメチロールペンタン、ペンタエリスリトールなどが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。中でも、トリメチロールプロパンが好ましい。

【0098】

上記②のポリエーテルポリオールとしては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、EO/PO共重合体、ポリオキシテトラメチレングリコールなどが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。

【0099】

上記③のその他のポリオールとしては、ポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリエーテルポリオールなどが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。

【0100】

具体的には、上記ポリカーボネートポリオールとしては、例えばポリエステルポリオールの製造原料として上記したポリオール成分と、ジアルキルカーボネート、アルキレンカーボネート、ジアリールカーボネート等のカーボネート化合物との反応により得られるポリカーボネートポリオールなどが挙げられる。ジアルキルカーボネートとしてはジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等が例示され、アルキレンカーボネートとしてはエチレンカーボネート等、ジアリールカーボネートとしてはジフェニルカーボネート等を用いることができる。

【0101】

上記ポリエステルポリカーボネートポリオールとしては、例えばポリエステルポリオールの製造原料として上記ポリオール成分、ポリカルボン酸成分、及びポリカーボネートポリオールの製造原料として上記カーボネート化合物を同時に反応させることにより得られるポリエステルポリカーボネートポリオール；予め合

成しておいたポリエステルポリオール及びポリカーボネートポリオールを、上記したカーボネート化合物、ポリオール成分及び／又はポリカルボン酸成分と反応させて得られるポリエステルポリカーボネートポリオールなどが挙げられる。

【0102】

上記（B）成分の鎖伸長剤としては、イソシアネート基と反応性の活性水素原子を分子中に2個有し、かつ分子量が300以下である低分子量化合物を用いることが好ましい。

【0103】

このような低分子量化合物としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール等の脂肪族ジオール；1, 4-ビス（ β -ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、1, 4-シクロヘキサジオール、ビス（ β -ヒドロキシエチル）テレフタレート、キシリレングリコール等の芳香族ジオール又は脂環式ジオール；ヒドラジン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、プロピレンジアミン、キシリレンジアミン、イソホロレンジアミン、ピペラジン、ピペラジン誘導体、フェニレンジアミン、トリレンジアミン等のジアミン；アジピン酸ヒドラジド、イソフタル酸ヒドラジド等のアミノアルコールなどが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。

【0104】

上記（C）成分のポリイソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類；ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネート等の脂肪族又は脂環式ジイソシアネート類などが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。更に必

要に応じて、トリフェニルメタントリイソシアネート等の3官能以上のポリイソシアネート化合物を少量併用することもできる。

【0105】

本発明においては、(A)成分の長鎖ポリオール化合物100質量部に対して(B)成分の鎖伸長剤を1～200質量部、好ましくは5～100質量部、(C)成分のポリイソシアネート化合物を5～200質量部、好ましくは20～100質量部添加することが好ましい。

【0106】

本発明の熱可塑性ポリウレタン系エラストマーの製造方法は、特に制限されず、(A)成分の長鎖ポリオール化合物、(B)成分の鎖伸長剤、(C)成分のポリイソシアネート化合物及び必要に応じて他の成分を加えて、ウレタン化触媒の存在下で公知のウレタン化反応技術を利用してプレポリマー法又はワンショット法により製造することができるが、これらの中でも、実質的に溶剤の不存在下で溶融重合する方法、特に多軸スクリー型押出機を用いて連続溶融重合する方法が好適である。

【0107】

この場合、ウレタン化触媒としては、スズ系ウレタン化触媒が好適に用いられる。例えばジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズビス(3-メルカプトプロピオン酸エトキシブチルエステル)塩などが挙げられる。なお、ウレタン化触媒の添加量はスズ原子に換算して5ppm以下であることが好ましい。ウレタン化触媒の添加量がスズ原子に換算して5ppmを超えると、得られるポリウレタンエラストマーの耐熱水性、耐熱性、耐湿熱性などの性能が低下する場合がある。

【0108】

このようにして得られる熱可塑性ポリウレタン系エラストマーの重量平均分子量は、好ましくは5000～500000、より好ましくは10000～300000であり、長鎖ポリオールの合計OH基(活性水素基)のモル数と、ポリイソシアネート化合物のNCO基のモル数との比であるNCOインデックス($[NCO] / [OH]$)が0.95～1.05、好ましくは1.0～1.03である

【0109】

得られる熱可塑性ポリウレタン系エラストマーは、熱溶融押出（製膜）法、溶媒キャスト法によりフィルム化され、セパレータ形状に形成される。

【0110】

上記熱溶融押出（製膜）法は、熱可塑性ポリウレタン系エラストマーをその融点以上の温度に保ち、溶融させて、Tダイ又はスリットノズルから押出し、必要に応じて延伸をかけ、冷却し、製膜する方法である。この方法では膜厚 $20\mu\text{m}$ ～ 1mm 程度のフィルムが得られる。

【0111】

上記溶媒キャスト法は、熱可塑性ポリウレタン系エラストマーを溶解可能な溶媒に溶解して溶液とし、この溶液をドクターナイフ又はバーコーターで平板基材上に流延した後、溶媒を蒸発させてフィルム化する方法である。

【0112】

なお、上記熱可塑性ポリウレタン系エラストマーからなるセパレータには、フィラーを添加することもできる。このようなフィラーとしてはセパレータを構成するポリマーと共にマトリックスを形成し、高分子との界面に電解質溶液を含浸し得る微細孔を形成できるものであれば特に限定されず、無機、有機、粒子形状、粒子径、密度、表面状態等の物性は特に問わない。このようなフィラーとしては、例えば無機質粉末として、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、酸化錫、酸化クロム、酸化鉄、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、硫酸マグネシウム等の酸化物、炭酸塩、硫酸塩の他、炭化ケイ素、炭化カルシウム等の炭化物、窒化ケイ素、窒化チタン等の窒化物が挙げられ、有機質粉末としてはセパレータを構成するポリマーのマトリックスと相溶しない各種ポリマー粒子が挙げられる。

【0113】

上記フィラーの粒径は、特に制限されるものではないが、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.005\sim 1\mu\text{m}$ 、特に $0.01\sim 0.8\mu\text{m}$ であることが好ましい。また、ポリマーに対する添加量は、用いるポリマーや添加するフ

イラーの種類によって異なるがポリマー 1 0 0 質量部に対して 5 ~ 1 0 0 質量部、特に 3 0 ~ 1 0 0 質量部であることが好ましい。

【 0 1 1 4 】

このようにして得られる熱可塑性ポリウレタン系エラストマーから形成されるセパレータは、電解質溶液を吸収することによる膨潤率が 1 5 0 質量%以上であると共に、電解質溶液を吸収し膨潤化した状態での引張り伸び率が 5 %以上であるため、常時においては優れたセパレータ機能を発揮し得ると共に、釘刺しや圧壊等の激しいアクシデントが生じた際には、正負極間に効果的にずれ込んで、瞬間的に大電流が流れて高温高圧となり、電池が破裂、発火するのを防止することができ、より安全性を向上させることができるものである。

【 0 1 1 5 】

また、本発明の第 4 実施例に係るリチウム系電池は、上記第 1, 2 又は 3 実施例と第 4 実施例とを組み合わせることもできる。即ち、①単位電池間及び／又は単位電池の外周面に引張り伸び率が 1 %以上であるイオン不透過性の伸長性高分子シートを被覆形成すると同時に、セパレータとして電解質溶液を吸収することによる膨潤率が 1 5 0 質量%以上であると共に、電解質溶液を吸収し膨潤化した状態での引張り伸び率が 5 %以上である伸長性高分子材料を用いたリチウム系電池、②単位電池を積層、折畳又は捲回してなる電池構造体群の外周を引張り伸び率が 1 %以上であるイオン不透過性の伸長性高分子シートで被覆形成すると同時に、セパレータとして電解質溶液を吸収することによる膨潤率が 1 5 0 質量%以上であると共に、電解質溶液を吸収し膨潤化した状態での引張り伸び率が 5 %以上である伸長性高分子材料を用いたリチウム系電池、③伸長性高分子シートを被覆した単位電池及び電池構造体群を収納した電池容器の外周面を引張り伸び率が 1 %以上であるイオン不透過性の伸長性高分子シートで被覆形成すると同時に、セパレータとして電解質溶液を吸収することによる膨潤率が 1 5 0 質量%以上であると共に、電解質溶液を吸収し膨潤化した状態での引張り伸び率が 5 %以上である伸長性高分子材料を用いたリチウム系電池とすることもでき、これらはいずれも高い安全性を有するものである。

【 0 1 1 6 】

以上、本発明の第 4 実施例について説明したが、本発明は上記実施態様に制限されず、本発明の目的を達成し得る範囲内で種々変更しても差し支えない。

【 0 1 1 7 】

本発明のリチウム系電池によれば、上述したように、釘刺しや圧壊等のような極めて厳しいアクシデントが発生した場合でも、高い引張り伸び率を有する伸長性高分子シート及び／又は高い膨潤率と電解質溶液を吸収し膨潤化した状態での高い引張り伸び率を有するセパレータを備えることにより、正負電極の間に大きな短絡電流が流れるのを確実に防止することができ、より高い安全性を確保できるものである。

【 0 1 1 8 】

なお、本発明のリチウム系電池の形状としては、図 1 2 に示したような積層型が好適であるが、これに限られるものではなく、例えば図 1 3 に示したような折り畳み型、図 1 4 に示したような捲回型を採用することもでき、これら以外にもコイン型、角型或いはスパイラル構造を有する筒型など種々の形状のものを用いることができる。

【 0 1 1 9 】

本発明のリチウム系電池は、上記のように高い安全性等の優れた特性を有しているので、ビデオカメラ、ノート型パソコン、携帯電話、PHS等の携帯端末などの主電源、メモリのバックアップ電源用途をはじめとして、パソコン等の瞬時停電対策用電源、電気自動車又はハイブリッド自動車への応用、太陽電池と併用したソーラー発電エネルギー貯蔵システム等の様々な用途に好適に用いることができるものである。

【 0 1 2 0 】

【発明の効果】

本発明によれば、高い引張り伸び率を有する伸長性高分子シート及び／又は高い膨潤率と電解質溶液を吸収し膨潤化した状態での高い引張り伸び率を有するセパレータを備えることにより、釘刺しや圧壊等のような極めて厳しいアクシデントが発生した場合でも、正負電極の間に大きな短絡電流が流れるのを防止することができ、より高い安全性を確保することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の第 1 実施例に係るリチウム系電池の概略断面図である。

【図 2】

同単位電池の概略断面図である。

【図 3】

同電池構造体群を組み立てる際の概略断面図である。

【図 4】

本発明の第 2 実施例に係るリチウム系電池の電池構造体群を示した概略断面図である。

【図 5】

同別のリチウム系電池の電池構造体群を示した概略断面図である。

【図 6】

(A) は本発明のリチウム系電池の電池構造体群を示した斜視図、(B) は電池構造体群の外周に伸長性高分子シートを被覆した状態を示す概略断面図である。

【図 7】

別のリチウム系電池の概略断面図である。

【図 8】

本発明の第 3 実施例に係るリチウム系電池を示した概略断面図である。

【図 9】

同別のリチウム系電池の概略断面図である。

【図 10】

同単位電池の概略断面図である。

【図 11】

(A) ～ (C) は本発明の捲回型のリチウム系電池の斜視図である。

【図 12】

積層型電池の斜視図である。

【図 13】

折り畳み型電池の斜視図である。

【図 1 4】

捲回型電池の斜視図である。

【図 1 5】

本発明の電池に釘刺しが発生した場合の状態を示した部分断面図である。

【図 1 6】

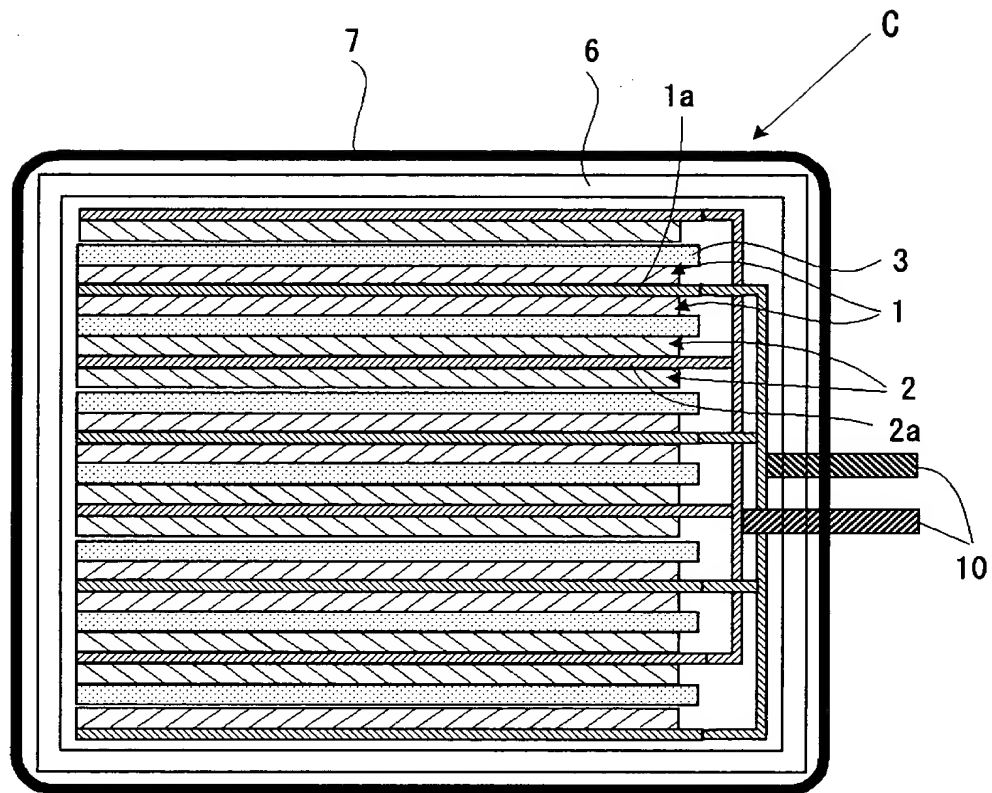
従来電池に釘刺しが発生した場合の状態を示した部分断面図である。

【符号の説明】

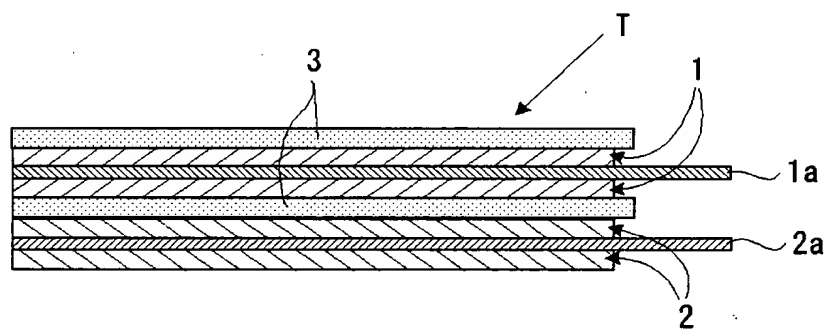
- 1 正極
- 1 a 正極集電体
- 2 負極
- 2 a 負極集電体
- 3 セパレータ
- 6 電池容器
- 7 伸長性高分子シート
- 9 金属棒
- 1 0 タブ
- C 電池
- T 単位電池
- M 電池構造体群

【書類名】 図面

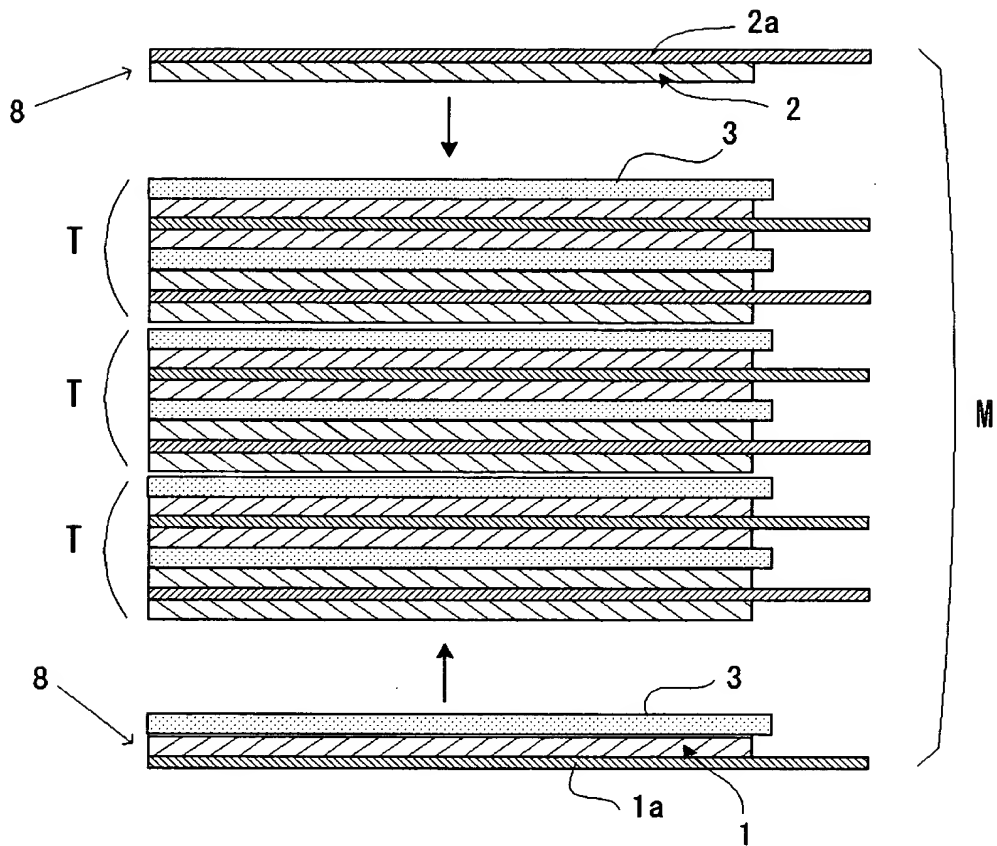
【図 1】



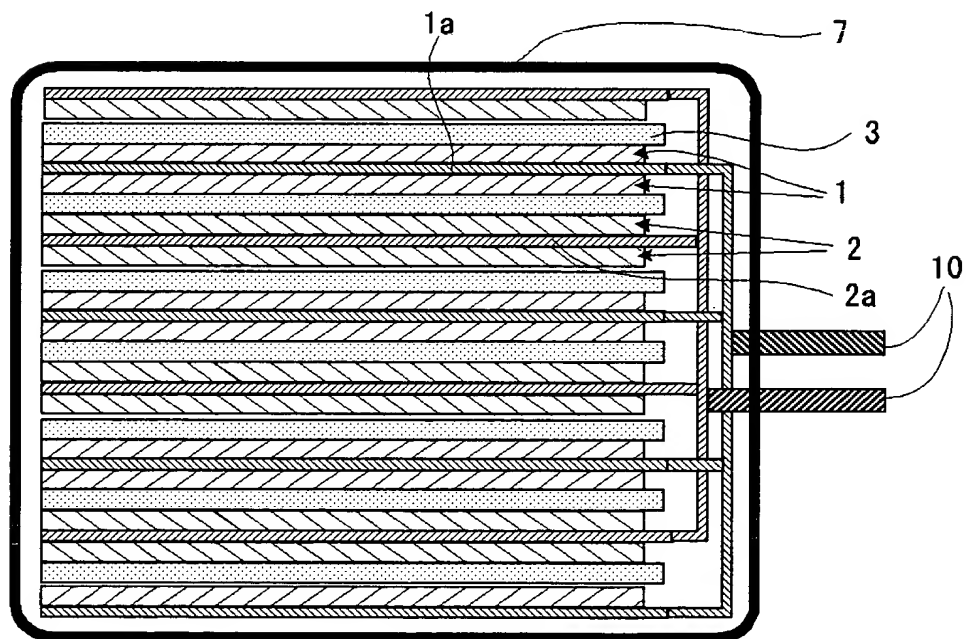
【図 2】



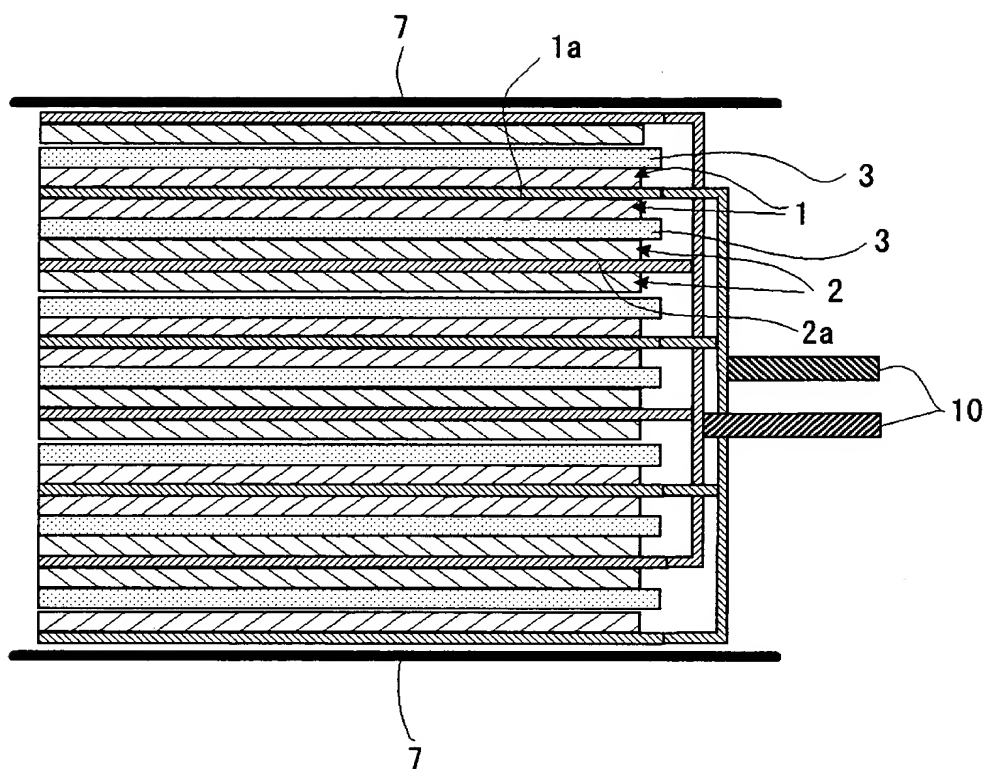
【図 3】



【図 4】

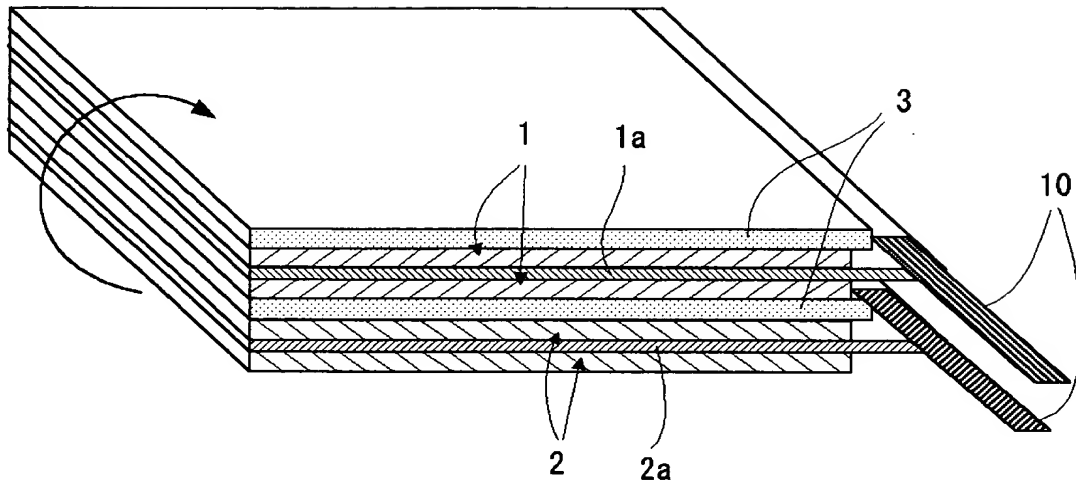


【図 5】

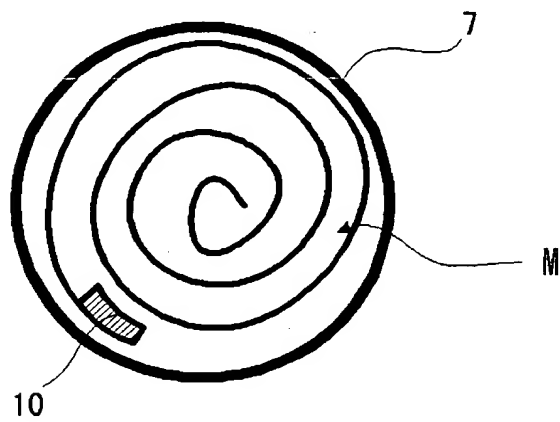


【図 6】

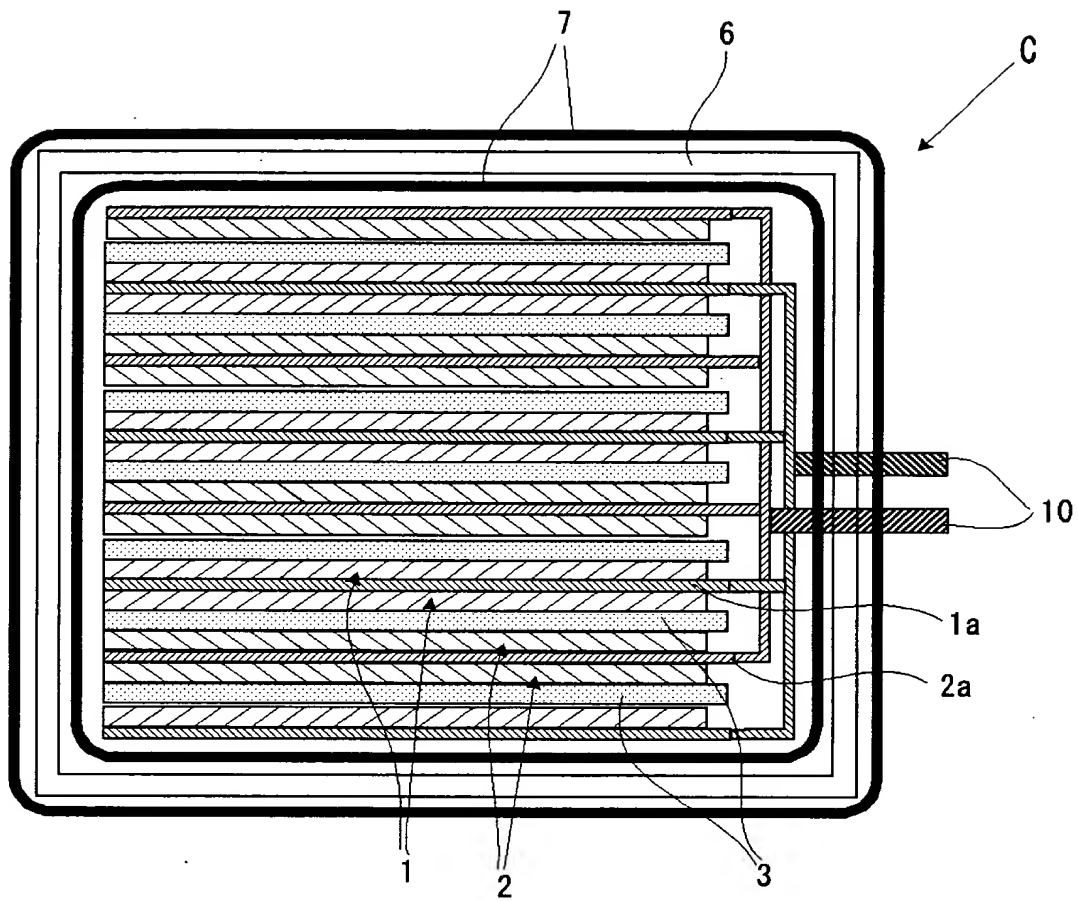
(A)



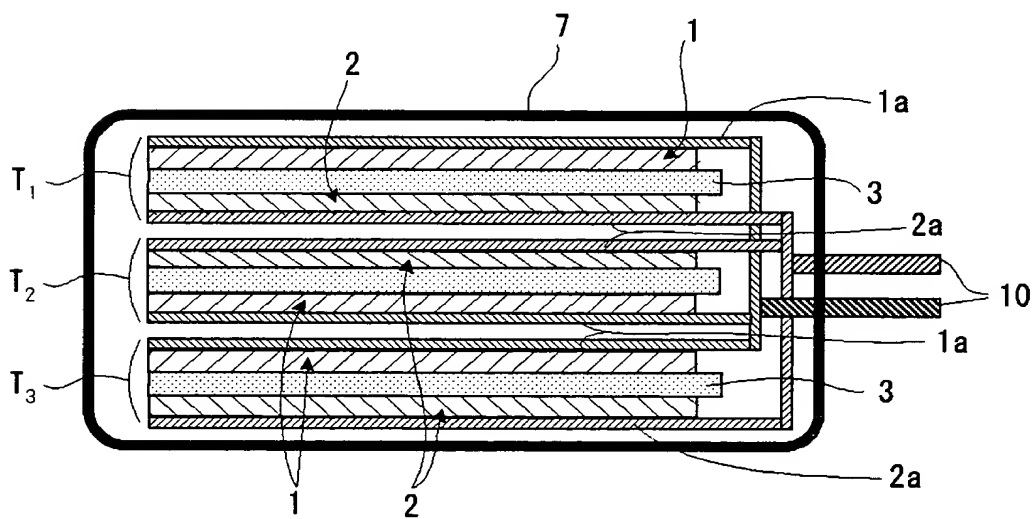
(B)



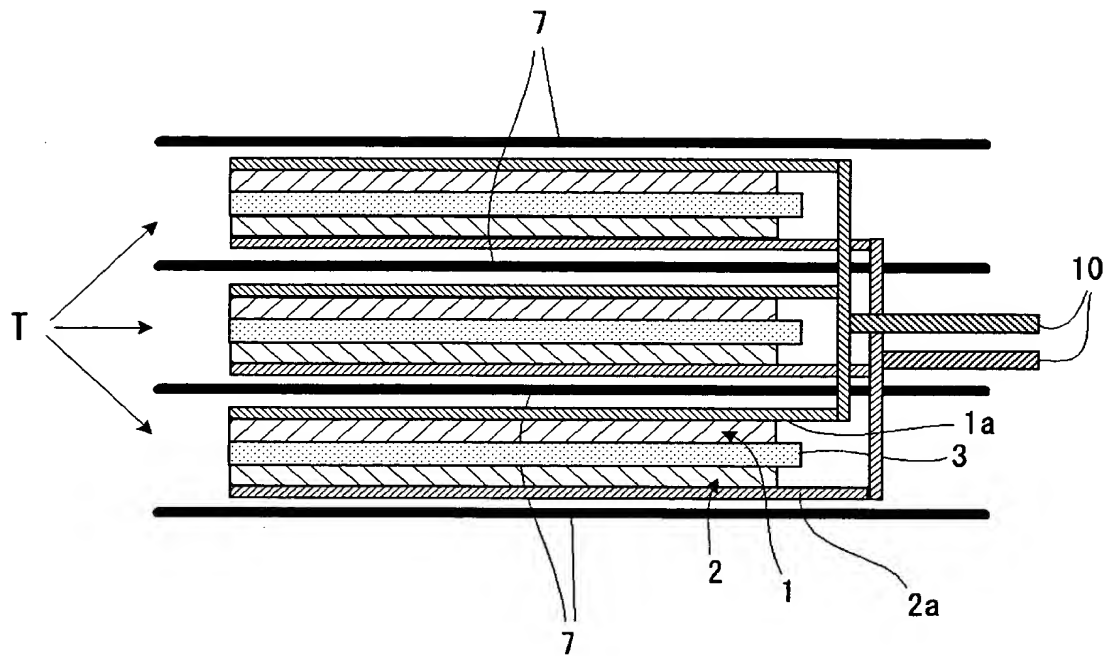
【図 7】



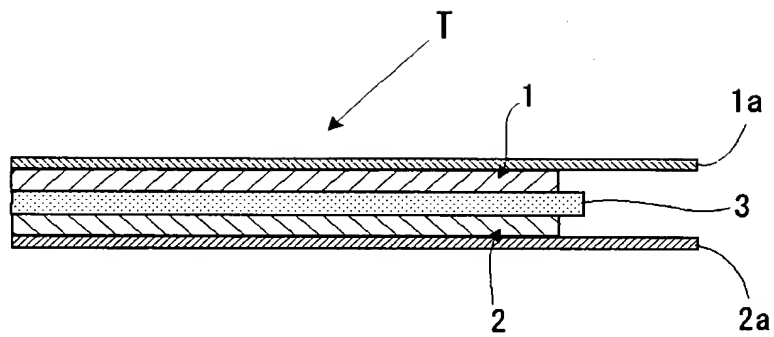
【図 8】



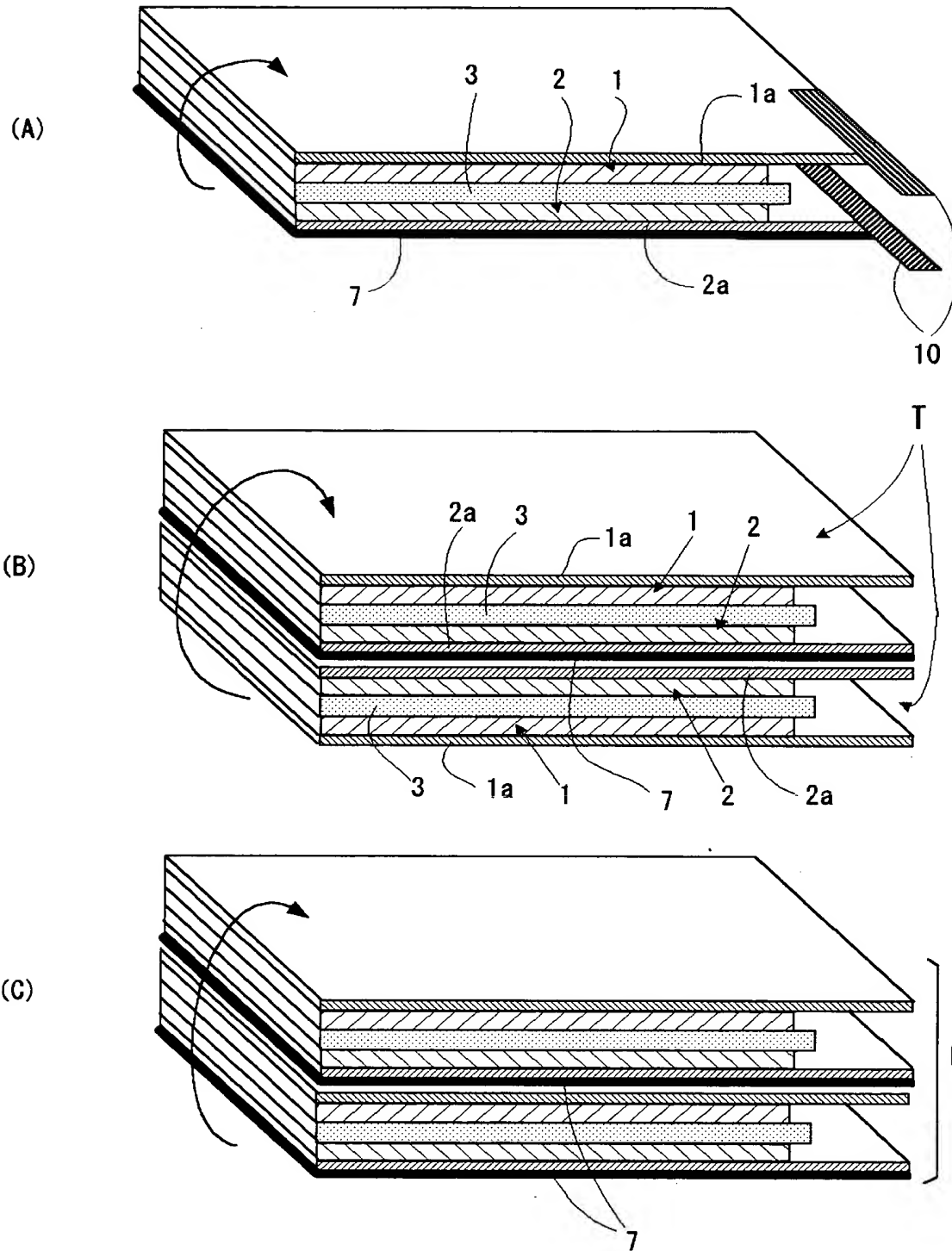
【図 9】



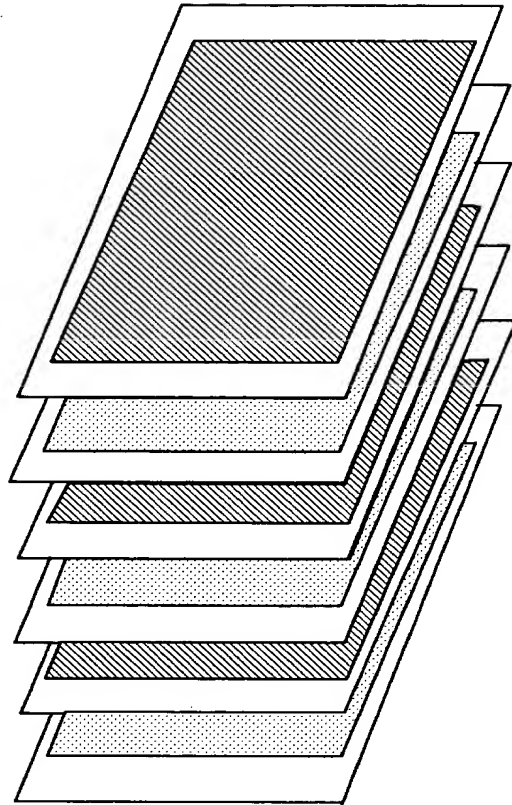
【図 10】



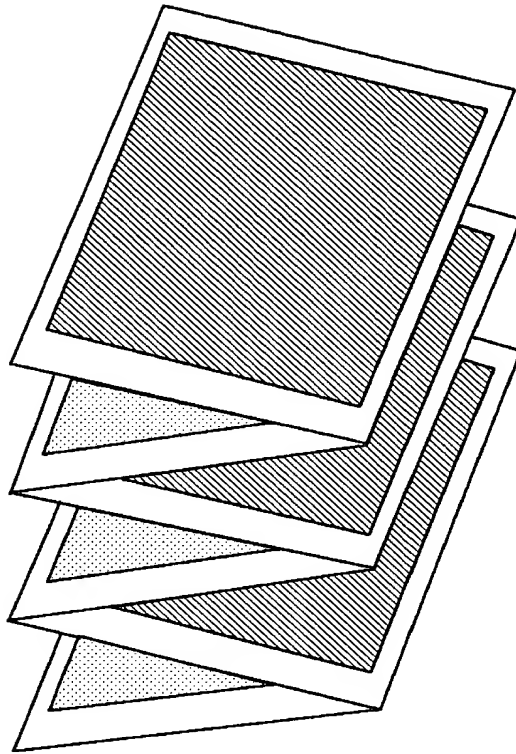
【図 11】



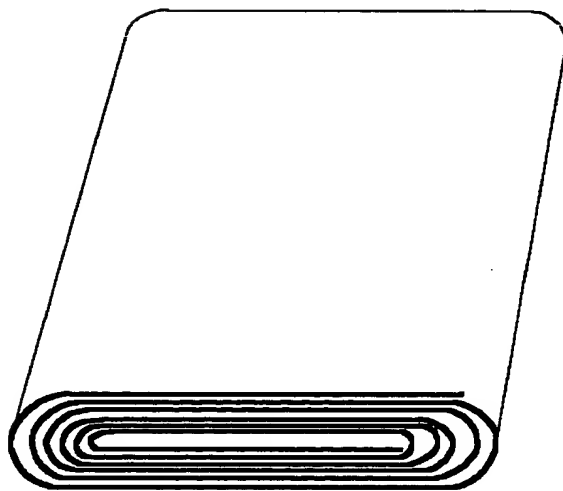
【図 1 2】



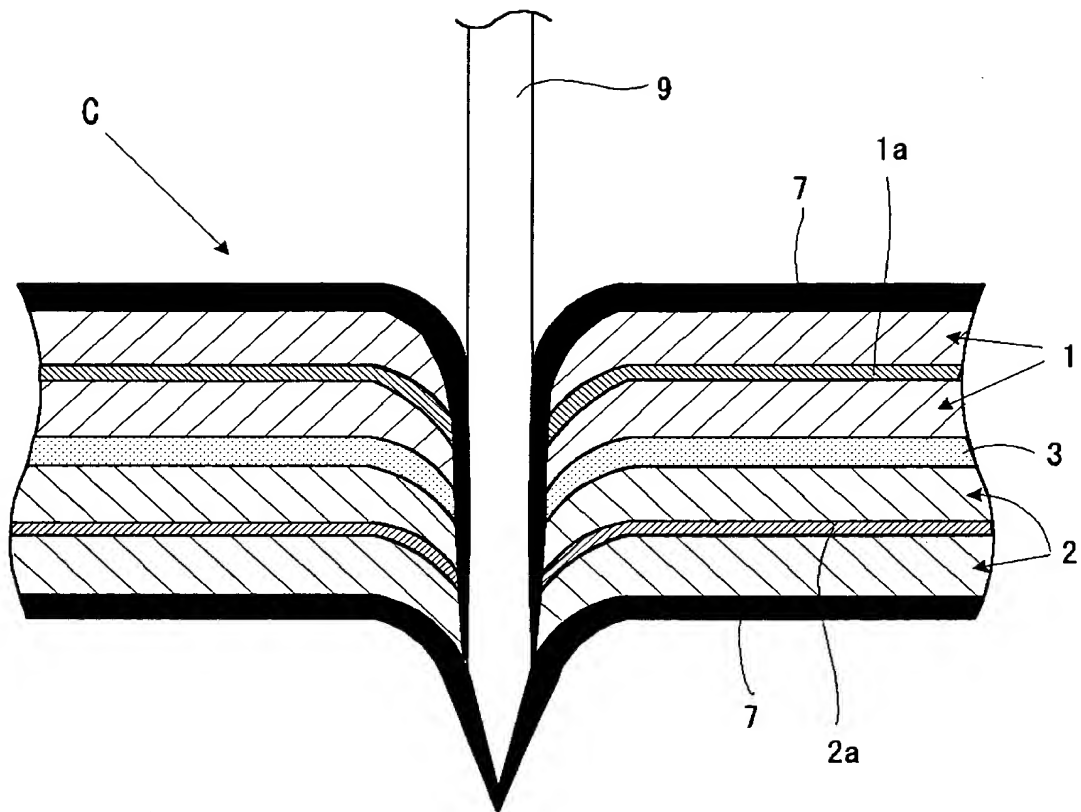
【図 13】



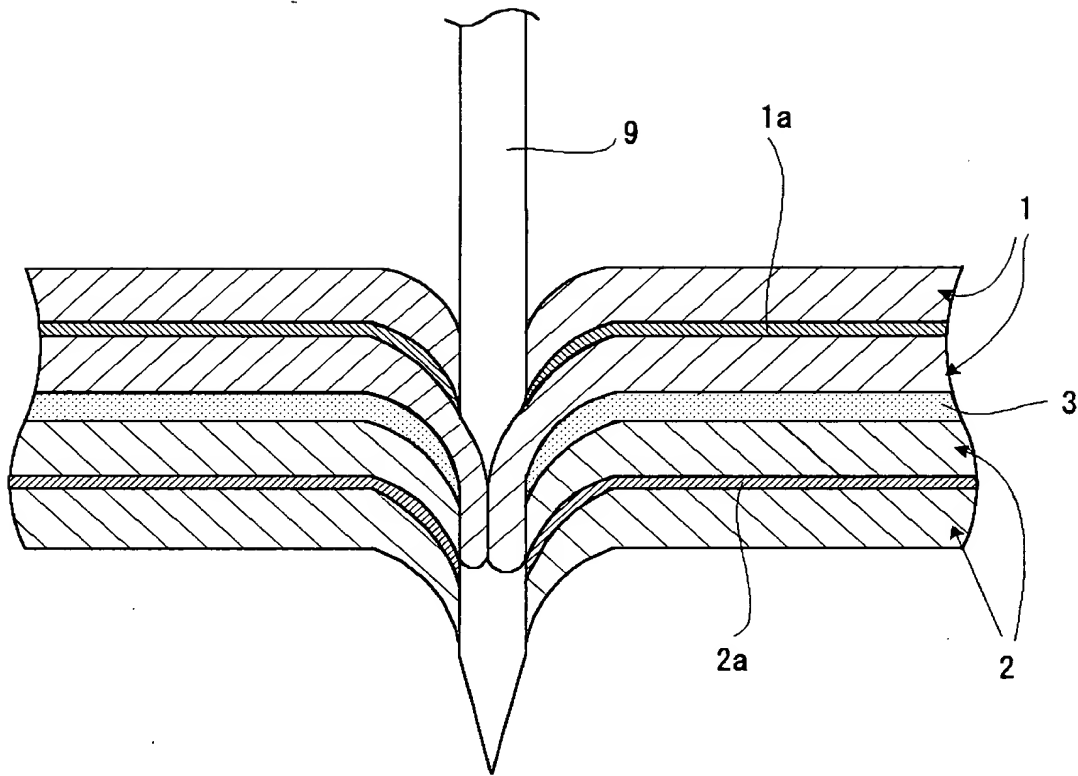
【図 14】



【図15】



【図 16】



【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 正極と負極とこれら正負極間に介在させたセパレータとから構成される単位電池を積層、折畳又は捲回してなる電池構造体群を電池容器に収納し、この電池容器内に電解質溶液を充填してなるリチウム系電池において、上記リチウム系電池の電池容器の外周面を引張り伸び率が1%以上であるイオン不透過性の伸長性高分子シートで被覆形成したことを特徴とするリチウム系電池。

【効果】 釘刺しや圧壊等のような極めて厳しいアクシデントが発生した場合でも、正負電極の間に大きな短絡電流が流れるのを防止することができ、より高い安全性を確保することができる。

【選択図】 図1

特2000-265661

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004374]

1. 変更年月日	1993年 3月30日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都中央区日本橋人形町2丁目31番11号
氏 名	日清紡績株式会社

特2000-265661

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000147]

1. 変更新月日	1990年 8月15日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区久太郎町四丁目1番3号
氏 名	伊藤忠商事株式会社